



TITLE:

# マンガン酸化物における縞構造と トポロジカルシナリオ

AUTHOR(S):

堀田, 貴嗣

---

CITATION:

堀田, 貴嗣. マンガン酸化物における縞構造とトポロジカルシナリオ. 物性研究 2000, 74(5): 473-497

ISSUE DATE:

2000-08-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/96848>

RIGHT:

マンガン酸化物における綫構造とトポロジカルシナリオ<sup>\*)</sup>

東京大学物性研究所・堀田貴嗣

(2000年6月21日受理)

## 1 はじめに

マンガン酸化物の特徴は巨大な負の磁気抵抗効果にあるが、その現象自体は1950~60年代には既に知られており、「二重交換相互作用」という概念によってそのメカニズムも基本的には理解されていた[1]。近年、銅酸化物超伝導体の研究で培われた高品質の単結晶試料作成技術や高精度の実験手法を駆使してマンガン酸化物が見直され、その結果、さまざまなスピン・電荷・軌道秩序パターンの再確認や新発見がなされた。磁気抵抗効果について言えば、電気抵抗の変化が何桁にも及ぶような「超巨大」磁気抵抗 (Colossal Magneto-Resistance, CMR) 効果、そして、究極の MR 効果と言うべき磁場誘起絶縁体・金属転移が発見されるに至った[2]。

この系を理論的に考える場合、出発点になるのは、強磁性的な強いフント結合を通して局在  $t_{2g}$  スピンと結合する遍歴的な  $e_g$  電子のモデルである。これは通常「二重交換模型」と呼ばれ、マンガン酸化物を研究する上での基本的なモデルになっている。この模型に基づけば、負の磁気抵抗現象は、背景の局在  $t_{2g}$  スピンを強磁性的に揃えることによって  $e_g$  電子の運動エネルギーを稼ぐ効果の現れとして直観的に理解できる。実際、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  のキュリー温度は概ねホールドーピングと共に上昇し、基本的には  $e_g$  電子の運動エネルギーによって決まっていると考えられる。

そうすると、マンガン酸化物の理論的研究は、この二重交換模型の定量的精密化で十分なのではないか、との印象を受ける。理論研究の大きな目標は、新しい概念の確立にあるわけだから、CMR 効果の定性的な再検討はもはや必要ない、という見方もできるかもしれない。確かに、断熱的連続性の精神に立ち、できるだけ簡単化されたモデルに基づいて、一見複雑に見える現象の中に隠された統一概念を見つけ出すという考え方に立てば、マンガン酸化物の本質は二重交換相互作用で尽きていると言ってもよさそうである。しかし、実際のマンガン酸化物の相図はあまりにも複雑である。それでは一体、この「複雑さ」をどう理解すればよいのであろうか？

一般に「複雑さ」は、系が2つ以上の対立する要素から構成されるときに現れる。そして、それぞれの要素に特徴的な構造同士のせめぎ合いの結果、単一要素の系では期待されないような模様が発現される。二重交換模型の場合であれば、 $e_g$  電子の運動エネルギーを有

\*) 本稿は、編集部の方から特にお願いして執筆していただいた記事である。

利にする強磁性構造と、 $t_{2g}$  スピンの磁気エネルギーの利得がある反強磁性構造との競合によって、さまざまなスピン構造が生まれると考えられる。しかし実際の相図には、それに加えて複雑な電荷・軌道秩序状態がみられる。このような、軌道自由度が絡みあった構造を理解するには、 $e_g$  電子の軌道自由度と結合する Jahn-Teller (JT) 歪みが重要な役割を果たすと考えられる。実際、この「JT 歪みと結合する二重交換模型」は、実験で見られる様々なスピン・電荷・軌道構造を無理なく再現することができ [4, 5, 6, 7, 8]、そういう意味では、マンガン酸化物に対するミニマルモデルであると考えられる。

このように、モデルに含まれる自由度の数を増やすことによって、実験で見られる相図が再現されるようになるのは有意義なことであろう。しかし、単にモデルを複雑にして計算をしたらいろいろな相が出た、というだけでは、残念ながら理論的には価値は低い。スピン・電荷・軌道自由度の絡み合いで複雑な相が出現している、というのは単に事実を述べているだけであって、それによって何かが説明されたり理解されたりしたわけではないからである。その複雑な相を理論的に導き出す過程で、二重交換相互作用を包含するような、もう一段階上の階層にある概念を抽出しなければ、マンガン酸化物の物性を理解したとは言えないと考えている。そういう概念の確立は容易ではないのであるが、その「萌芽」とでもいうべきものは、最近の研究で見られたように思う。それをこの記事によって紹介していきたい。

そのために、実際のマンガン酸化物のスピン・電荷・軌道構造を示しながら、何が問題なのかをもう少し具体的に考えてみることにしよう。La<sub>0.5</sub>Ca<sub>0.5</sub>MnO<sub>3</sub> や Nd<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>MnO<sub>3</sub> などの比較的狭いバンド幅を持つ物質においては、いわゆる CE-タイプ反強磁性相が基底状態に現れる。この構造においては、図 1(a) に示したように、 $t_{2g}$  スピンがジグザグ型の 1 次元経路に沿って強磁性的に整列し、電荷秩序状態はチェッカーボードパターンを作り、 $d_{3x^2-r^2}/d_{3y^2-r^2}$  タイプの軌道整列がその電荷整列に付随している。 $z$ -軸に沿っては、 $t_{2g}$  スピンの向きは反対になるのだが、電荷・軌道秩序はそのまま積層している [2]。  $x$ - $y$  面内のチェッカーボードタイプの電荷整列のみに着目すれば、長距離クーロン相互作用  $V$  がこの電荷・軌道整列にとって重要であるように思われる。しかし、 $V$  が本質的に重要だというのは、立方格子においては NaCl-タイプの電荷整列が生じるはずであるが、実際にはそうならずに、 $z$ -軸方向に電荷が積層するのである。それゆえ、マンガン酸化物における電荷整列を単純に  $V$  によって理解することはできない。むしろ、 $V$  が存在するにも関わらず、なぜ電荷が積層するのか、というのが正しい問いかけであろう [5, 6]。

このような電荷積層構造は  $x=0.5$  の  $z$ -軸方向だけに見られるものではない。さらに奇妙なことに、La<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> の  $x=2/3$  や  $x=3/4$  においては、 $x$ - $y$  面内において、図 1(b) に示したようなバイスライプ (BS) とよばれる奇妙な電荷縞構造が高分解能電子顕微鏡法によって見出されているのである [9]。しかもその電荷整列部分は、 $d_{3x^2-r^2}/d_{3y^2-r^2}$  タイプの軌道整列を伴うことが示唆されている。すなわち、 $x$ - $y$  面内においてすらウイグナー結

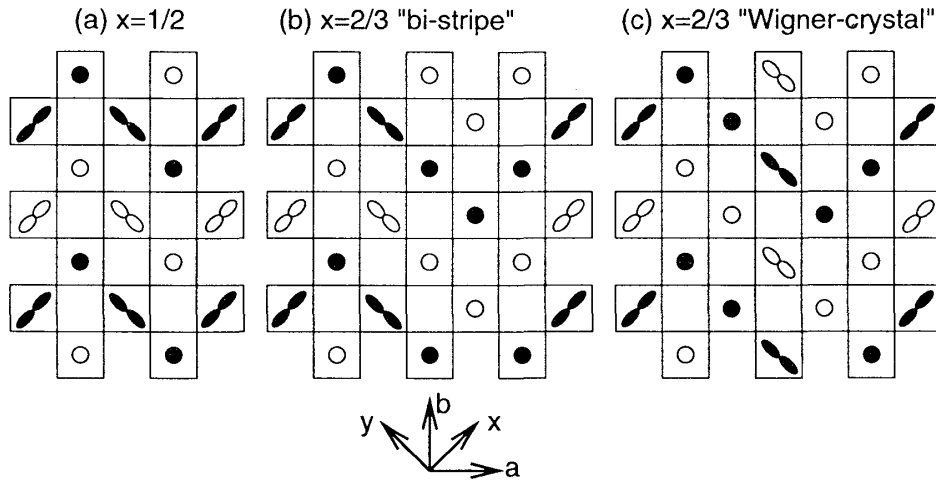


図 1: (a)  $x=1/2$  の CE-タイプ反強磁性相におけるスピン・電荷・軌道状態. ただし  $a$ - $b$  面のみ描いてある. 黒く塗りつぶしたシンボルおよび白抜きのシンボルはそれぞれ, 上向きおよび下向きの  $t_{2g}$  スピン状態を表す. 楕円状の記号は,  $Mn^{3+}$  サイトにおける  $d_{3x^2-r^2}$  および  $d_{3y^2-r^2}$  軌道を模式的に表したものである. 丸は  $Mn^{4+}$  サイトを表している. (b)  $x=2/3$  におけるバイストライプ構造. とりあえずスピン構造は (c) と同じに描いてあるが, バイストライプ構造についてもそれが正しいかどうかはこの時点ではわからない. (c)  $x=2/3$  におけるウィグナー結晶型構造. スピン構造は中性子散乱から示唆されているものを描いてある.

晶 (WC) 型の電荷秩序ではないというのである. 一方で, 電荷縞が等間隔にならぶという意味で, 図 1(c) のような WC 構造をとるという結果が, 中性子散乱の実験によって得られている [10]. この WC 構造に対しては, 図 1(c) のような CE-タイプと良く似た反強磁性的なスピン構造が示唆されている. なお BS 構造についても, それと似たスピン構造が予感されるので, とりあえず WC 構造のスピン配置と同じものを描いたが, 実験的には明らかになっていない.

この 2 つの構造の対立問題に対し, 例えば, BS 構造は表面に生じやすのではないか, あるいはドメイン構造の境界における歪みエネルギーが関係しているのではないか, という議論がある. 実際, そういうことで微妙にエネルギーが変化する可能性は否定しないが, BS 対 WC 構造の違いというのは, そういう微妙なエネルギーバランスの問題というより, 軌道縮退系に特有の, もっと本質的な問題であるように思われる. 物性物理においては, 遍歴性をもたらす電子の運動エネルギーと局在性をもたらすポテンシャルエネルギーの対立から生まれる複雑な構造が問題になるわけであるが, その複雑さの度合いは, 局在性をもたらすポテンシャルの種類と共に増大すると考えられる. とりわけ, 斥力と引力が拮抗している場合の複雑さが興味深い. そのような状況は, 一見, 相互作用が殆んど存在しないかのように見えても, わずかな摂動で均衡が崩れる微妙な世界であり, それゆえ, 複雑な構造が容易

に生じやすくなっている。マンガン酸化物における BS 対 WC 構造の対立についていえば、クーロン斥力と競合する何らかの「引力」が予感させられる。

そこで、ハミルトニアンを精密化してエネルギーを比較することによってこれら 2 つの構造安定性を議論するのではなく、両方の構造が基底状態になりうることを認めた上で、それを区別する物理的な指標を見い出すことを考える [3, 11]。具体的には、クーロン力とヤーン・テラー歪みを考慮した二重交換モデルを用いて、スピン・電荷・軌道秩序状態を考察するわけであるが、その際、 $e_g$  電子がヤーン・テラーイオン間を跳び移る時の波動関数の「ベリー位相接続」によって定義される「巻き数」 $w$  がトポロジカル不変量として構造を特徴づけることを見い出す。そしてこの  $w$  の違いがもたらす「トポロジカルエネルギー」が二重交換相互作用やクーロン斥力と競合し、その結果、様々なスピン・電荷・軌道構造が生み出されるという概念を提出する。

この記事は以下のような内容である。2 章では、まず一般的なモデル  $H$  が導入され、その後、フント結合を無限大にして単純化されたモデル  $H^\infty$  を考える。3 章では、その  $H^\infty$  を様々な角度から調べる。その際、(i) JT 歪みもクーロン相互作用も考えないモデルにおけるバンド絶縁体状態、(ii) JT 歪みを導入したモデルにおける巻き数の概念とそれによるスピン・電荷・軌道状態の分類、(iii) クーロン相互作用、とりわけ長距離斥力の電荷積層構造に対する影響、の順に論じる。4 章では、簡単なまとめとこれからの問題点が整理される。

## 2 モデル

### 2.1 一般的なモデル

まず、マンガンイオンの電子状態を簡単に考えよう [12]。マンガンイオンを囲む酸素イオンに起因する結晶場分裂  $10Dq$  に比べて、フント結合  $J_H$  のエネルギーの方が大きいので、そこに 4 つの  $3d$  電子を詰めていくとすると、 $Mn^{3+}$  イオンが高スピン状態を取ることがわかる。 $t_{2g}$  レベルはエネルギー的に深い位置にあり、酸素イオンの  $2p$  軌道との混成も小さいためバンド幅も狭く、 $S=3/2$  の局在スピンを形成する。一方、 $e_g$  軌道は酸素イオンの  $2p$  軌道と強く混成するので、 $e_g$  電子は  $2p$  軌道を経由して、隣のマンガンサイトの  $e_g$  軌道に跳び移ることができ、遍歴性を獲得する。この  $e_g$  電子軌道の二重縮退は、 $MnO_6$  八面体の JT 歪みとの結合によって解ける。

以上のような状況は模式的に図 2 のようにまとめられるが、これは次の 5 つの項から成るハミルトニアン  $H$  で良く記述される。

$$H = H_{\text{kin}} + H_{\text{Hund}} + H_{\text{AFM}} + H_{\text{el-ph}} + H_{\text{el-el}}. \quad (1)$$

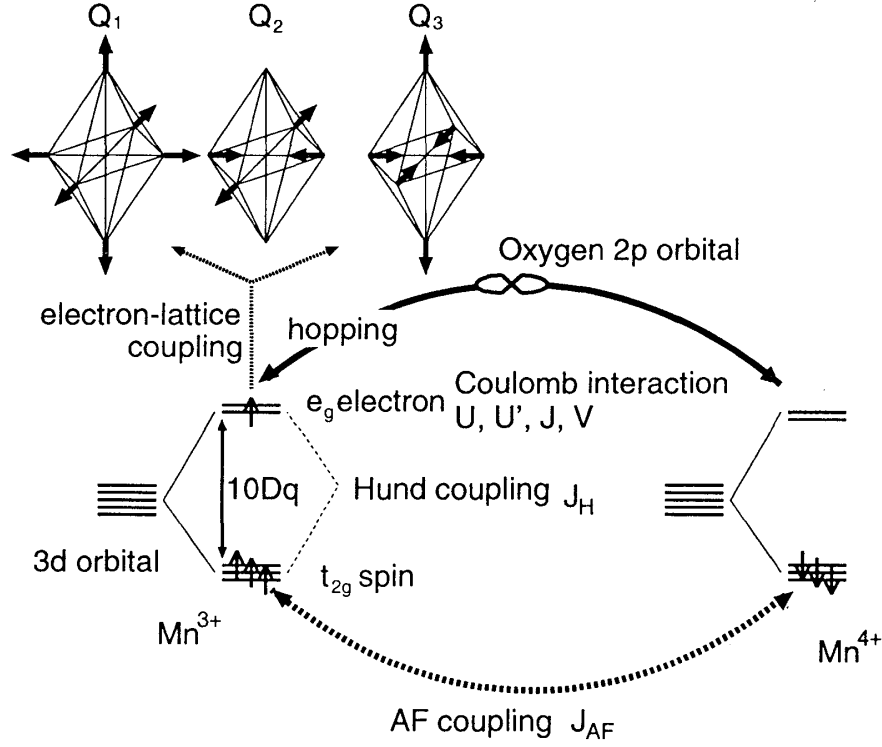


図 2: マンガン酸化物に対するモデルの模式図.

第一項は  $e_g$  電子のホッピング過程を表し,

$$H_{\text{kin}} = - \sum_{\mathbf{ia}\gamma\gamma'\sigma} t_{\gamma\gamma'}^{\mathbf{a}} d_{\mathbf{i}\gamma\sigma}^{\dagger} d_{\mathbf{i}+\mathbf{a}\gamma'\sigma}, \quad (2)$$

と書ける. ここで,  $d_{\mathbf{ia}\sigma}$  ( $d_{\mathbf{ib}\sigma}$ ) は  $\mathbf{i}$  サイトにおけるスピン  $\sigma$  をもつ  $d_{x^2-y^2}$  ( $d_{3z^2-r^2}$ ) 軌道の  $e_g$  電子の消滅演算子,  $\mathbf{a}$  は最近接サイトを結ぶベクトル,  $t_{\gamma\gamma'}^{\mathbf{a}}$  は  $\mathbf{a}$ -方向の最近接サイトの  $\gamma$ -および  $\gamma'$ -軌道間の跳び移り積分である. この  $t_{\gamma\gamma'}^{\mathbf{a}}$  は, マンガンイオンと酸素イオン間の重なり積分から見積もることができ,  $x$ -,  $y$ -, そして  $z$ -方向について, それぞれ

$$t_{aa}^x = -\sqrt{3}t_{ab}^x = -\sqrt{3}t_{ba}^x = 3t_{bb}^x = 3t/4, \quad (3)$$

$$t_{aa}^y = \sqrt{3}t_{ab}^y = \sqrt{3}t_{ba}^y = 3t_{bb}^y = 3t/4, \quad (4)$$

$$t_{bb}^z = t, t_{aa}^z = t_{ab}^z = t_{ba}^z = 0, \quad (5)$$

で与えられる [13]. ここでは,  $z$ -方向の  $d_{3z^2-r^2}$  軌道間の跳び移り積分を  $t$  とした. この  $t$  の大きさについてはいろいろな見積りがあり, 希土類イオンやアルカリ土類イオンの半径によってもその大きさは変わるが, 概ね 0.3~0.7 eV 程度と考えられている [14].

第2項は、 $e_g$  電子スピンと  $t_{2g}$  局在スピン間のフント結合を表し、

$$H_{\text{Hund}} = -J_{\text{H}} \sum_{\mathbf{i}} \mathbf{s}_{\mathbf{i}} \cdot \mathbf{S}_{\mathbf{j}} \quad (6)$$

で与えられる。ここで、 $\mathbf{s}_{\mathbf{i}} = \sum_{\gamma\alpha\beta} d_{\mathbf{i}\gamma\alpha}^\dagger \vec{\sigma}_{\alpha\beta} d_{\mathbf{i}\gamma\beta}$ ,  $\vec{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$  はパウリ行列である。フント結合エネルギー  $J_{\text{H}} (>0)$  は、概ね  $2 \sim 3 \text{ eV}$  程度と考えられている。なお、 $t_{2g}$  スピンは古典的であるとし、その大きさ  $|\mathbf{S}_{\mathbf{i}}|$  は1に規格化される。

第3項は  $\text{CaMnO}_3$  の反強磁性を説明するために必要な項であり、

$$H_{\text{AFM}} = J_{\text{AF}} \sum_{\langle \mathbf{i}, \mathbf{j} \rangle} \mathbf{S}_{\mathbf{i}} \cdot \mathbf{S}_{\mathbf{j}}, \quad (7)$$

で与えられる。ここで、 $J_{\text{AF}}$  は最近接サイトの  $t_{2g}$  スピン間の相互作用である。 $\text{CaMnO}_3$  のネール温度や中性子散乱の実験などから、 $J_{\text{AF}}$  はせいぜい  $100 \text{ K}$  程度のオーダーであると考えられ [15],  $t$  に比べて1桁から2桁ほど小さいものになる。

第4項は  $e_g$  電子と格子歪みの結合を表し、

$$H_{\text{el-ph}} = g \sum_{\mathbf{i}\sigma} [Q_{1\mathbf{i}}(d_{\mathbf{i}a\sigma}^\dagger d_{\mathbf{i}a\sigma} + d_{\mathbf{i}b\sigma}^\dagger d_{\mathbf{i}b\sigma}) + Q_{2\mathbf{i}}(d_{\mathbf{i}a\sigma}^\dagger d_{\mathbf{i}b\sigma} + d_{\mathbf{i}b\sigma}^\dagger d_{\mathbf{i}a\sigma}) + Q_{3\mathbf{i}}(d_{\mathbf{i}a\sigma}^\dagger d_{\mathbf{i}a\sigma} - d_{\mathbf{i}b\sigma}^\dagger d_{\mathbf{i}b\sigma})] \\ + (1/2) \sum_{\mathbf{i}} [k_{\text{br}} Q_{1\mathbf{i}}^2 + k_{\text{JT}} (Q_{2\mathbf{i}}^2 + Q_{3\mathbf{i}}^2)], \quad (8)$$

で与えられる。ここで、 $g$  は  $e_g$  電子と  $\text{MnO}_6$  八面体の歪みとの結合定数、 $Q_{1\mathbf{i}}$  はブリージングモード歪み、 $Q_{2\mathbf{i}}$  と  $Q_{3\mathbf{i}}$  はそれぞれ、 $(x^2 - y^2)$  および  $(3z^2 - r^2)$  型の JT モード歪みを表す (図2を参照)。  $k_{\text{br}}$  および  $k_{\text{JT}}$  はそれぞれ、ブリージング・モード歪みおよび JT モード歪みの弾性定数である。本記事では、格子歪みは断熱近似で扱われるが、 $t$  が  $0.3 \sim 0.7 \text{ eV}$  程度、格子歪みの振動数が  $500 \sim 600 \text{ cm}^{-1}$  程度であることから [16], 妥当な近似であるといえる。 $H_{\text{el-ph}}$  における重要なエネルギースケールは静的 JT 歪みエネルギーであり、それは  $E_{\text{JT}} = g^2 / (2k_{\text{JT}})$  で定義される。これは、歪みを  $Q_{\mu\mathbf{i}} = (g/k_{\text{JT}}) q_{\mu\mathbf{i}}$  ( $\mu=1 \sim 3$ ) のように無次元化すれば自然に得られるが、この  $g/k_{\text{JT}}$  が JT 歪みに特徴的な長さであり、 $0.1 \text{ \AA}$  のオーダー、つまり格子定数の  $1/10$  程度である。また、 $E_{\text{JT}}$  と  $t$  の比から、 $\lambda = \sqrt{2E_{\text{JT}}/t}$  によって無次元化された電子格子結合定数  $\lambda$  を定義するのが便利である。なお、ブリージングモード歪みのエネルギーは  $E_{\text{br}} = g^2 / (2k_{\text{br}}) = E_{\text{JT}}/\beta$  となる。ここで、 $\beta = k_{\text{br}}/k_{\text{JT}}$  であるが、マンガン酸化物では  $\beta \approx 2$  程度と考えられる [16]。

最後の第5項は  $e_g$  電子間のクーロン相互作用を表し、

$$H_{\text{el-el}} = U \sum_{\mathbf{i}\gamma} \rho_{\mathbf{i}\gamma\uparrow} \rho_{\mathbf{i}\gamma\downarrow} + U' \sum_{\mathbf{i}\sigma\sigma'} \rho_{\mathbf{i}a\sigma} \rho_{\mathbf{i}b\sigma'} + J \sum_{\mathbf{i}\sigma\sigma'} d_{\mathbf{i}a\sigma}^\dagger d_{\mathbf{i}b\sigma'}^\dagger d_{\mathbf{i}a\sigma'} d_{\mathbf{i}b\sigma} + V \sum_{\langle \mathbf{i}, \mathbf{j} \rangle} \rho_{\mathbf{i}} \rho_{\mathbf{j}}, \quad (9)$$

と書ける。ここで、 $\rho_{\mathbf{i}\gamma\sigma} = d_{\mathbf{i}\gamma\sigma}^\dagger d_{\mathbf{i}\gamma\sigma}$ ,  $\rho_{\mathbf{i}} = \sum_{\gamma\sigma} n_{\mathbf{i}\gamma\sigma}$  であり、 $U$  は軌道内のクーロン相互作用、 $U'$  は軌道間クーロン相互作用、 $J$  は軌道間交換相互作用、そして  $V$  は最近接サイト間のクー

ロン相互作用である。なお、伝導電子と局在スピン間のフント結合項  $H_{\text{Hund}}$  もクーロン相互作用に起因するが、この記事で「クーロン相互作用」という場合は、 $e_g$  電子間の静電的な反発力を指すことにする。

## 2.2 簡単化されたモデル

さて、ハミルトニアン  $H$  は、マンガン酸化物を記述する最小のモデルであると考えられるが、それでも十分複雑であり、多くの自由度が含まれているため、このまま解くことは難しい。この模型に基づいてマンガン酸化物の物性を研究するには、何らかの簡単化あるいは近似が必要になる。本質的な物理を損なわない簡単化は、しばしば用いられる  $J_{\text{H}} = \infty$  の極限を考えることである。もちろん実際の物質ではフント結合は有限であるが、 $t$  よりは十分大きいと考えられるので、定性的には正しい結果を与えることが期待される。この極限では、 $e_g$  電子のスピンは常に  $t_{2g}$  スピンの方向に揃うので、 $e_g$  電子のスピン自由度を落すことができる。そのため、軌道内のクーロン相互作用や交換相互作用を無視することができ、次のような簡単化されたモデルが得られる。

$$\begin{aligned}
 H^\infty = & - \sum_{\mathbf{i}\mathbf{a}\gamma\gamma'} S_{\mathbf{i},\mathbf{i}+\mathbf{a}} t_{\gamma\gamma'}^{\mathbf{a}} c_{\mathbf{i}\gamma}^\dagger c_{\mathbf{i}+\mathbf{a}\gamma'} + J_{\text{AF}} \sum_{(\mathbf{i},\mathbf{j})} \mathbf{S}_{\mathbf{i}} \cdot \mathbf{S}_{\mathbf{j}} + U' \sum_{\mathbf{i}} n_{\mathbf{i}\mathbf{a}} n_{\mathbf{i}\mathbf{b}} + V \sum_{(\mathbf{i},\mathbf{j})} n_{\mathbf{i}} n_{\mathbf{j}} \\
 & + E_{\text{JT}} \sum_{\mathbf{i}} [2(q_{1\mathbf{i}} n_{\mathbf{i}} + q_{2\mathbf{i}} \tau_{x\mathbf{i}} + q_{3\mathbf{i}} \tau_{z\mathbf{i}}) + \beta q_{1\mathbf{i}}^2 + q_{2\mathbf{i}}^2 + q_{3\mathbf{i}}^2]. \quad (10)
 \end{aligned}$$

ここで、 $c_{\mathbf{i}\gamma}$  は  $c_{\mathbf{i}\gamma} = \cos(\theta_{\mathbf{i}}/2) d_{\mathbf{i}\gamma\uparrow} + \sin(\theta_{\mathbf{i}}/2) e^{-i\phi_{\mathbf{i}}} d_{\mathbf{i}\gamma\downarrow}$  で定義され、スピン自由度のない  $e_g$  電子の消滅演算子である。また、 $n_{\mathbf{i}\gamma} = c_{\mathbf{i}\gamma}^\dagger c_{\mathbf{i}\gamma}$ 、 $n_{\mathbf{i}} = \sum_{\gamma} n_{\mathbf{i}\gamma}$ 、 $\tau_{x\mathbf{i}} = c_{\mathbf{i}\mathbf{a}}^\dagger c_{\mathbf{i}\mathbf{b}} + c_{\mathbf{i}\mathbf{b}}^\dagger c_{\mathbf{i}\mathbf{a}}$ 、 $\tau_{z\mathbf{i}} = c_{\mathbf{i}\mathbf{a}}^\dagger c_{\mathbf{i}\mathbf{a}} - c_{\mathbf{i}\mathbf{b}}^\dagger c_{\mathbf{i}\mathbf{b}}$  である。 $\theta_{\mathbf{i}}$  と  $\phi_{\mathbf{i}}$  はサイト  $\mathbf{i}$  における古典的  $t_{2g}$  スピンの方向を指定する角度である。 $S_{\mathbf{i}\mathbf{j}}$  という因子は、サイト  $\mathbf{i}$  と  $\mathbf{j}$  の  $t_{2g}$  スピンの相対的角度差による跳び移り積分の変化を表し、

$$S_{\mathbf{i}\mathbf{j}} = \cos(\theta_{\mathbf{i}}/2) \cos(\theta_{\mathbf{j}}/2) + \sin(\theta_{\mathbf{i}}/2) \sin(\theta_{\mathbf{j}}/2) e^{-i(\phi_{\mathbf{i}} - \phi_{\mathbf{j}})} \quad (11)$$

と書ける。原理的には、この  $\theta_{\mathbf{i}}$  と  $\phi_{\mathbf{i}}$  は、最低エネルギーを与えるように各サイトで最適化されなければならないが、一連の解析的なアプローチでは、最近接の  $t_{2g}$  スピンの配置が強磁性的か反強磁性的かのどちらかだけを考えることにする。このような簡単化の妥当性は、数値的最適化によって得られた結果と比較することによって後で確認される。<sup>1</sup> なおこの簡単化は、完全な強磁性状態か G 型反強磁性状態に制限するのではなく、他の磁性状態も含むことに注意されたい。

<sup>1</sup> これは強電子・格子結合の場合には正しいと考えられるが、弱結合の場合にはスピンキャンティング状態やスピンフラックス状態が基底状態になる可能性がある。実際、1 軌道の二重交換模型において、フラックス状態の可能性が示唆されている [M. Yamanaka *et al.*, Phys. Rev. Lett. **81**, 5604 (1998); D. Agterberg and S. Yunoki, cond-mat/0002211].



この簡単化されたモデル  $H^\infty$  に基づいて、マンガン酸化物の電荷・軌道縞構造を考えていくわけであるが、いきなりこのモデルを解くのではなく、「断熱的連続性」の原理に則って、相互作用を次のように順番に導入していくことにしよう。

$$(i) H_0^\infty: E_{JT} = U' = V = 0,$$

$$(ii) H_{JT}^\infty: E_{JT} \neq 0, U' = V = 0,$$

$$(iii) H^\infty: E_{JT} \neq 0, U' \neq 0, V \neq 0.$$

まず、(i) で JT 歪みもクーロン相互作用もない状態から考えるわけであるが、この段階で既に縞構造の本質となるトポロジーの重要性が示唆される。なお、3次元での電荷積層構造も興味深いが、おそらく2次元におけるBS構造と密接に関連しているであろうから、まずは2次元の構造を議論することにする。次に、(ii) で JT 歪みを導入して電荷・軌道整列を考えるわけであるが、それを特徴づける量として、幾何学的な保存量である「巻き数」を定義する。最後に、(iii) でクーロン相互作用を導入して、3次元における電荷積層構造の安定性を議論する。

### 3 スピン・電荷・軌道秩序における縞構造

#### 3.1 バンド絶縁体状態におけるストライプ反強磁性

まず、 $H_0^\infty$  に基づいて、2次元における磁気構造をバンド絶縁体の描像から考えてみよう[3, 5]。  $J_{AF}=0$  の場合は、 $e_g$  電子の運動エネルギーを得するように、2次元強磁性相が現れる。一方、 $J_{AF}$  が  $t$  と同程度くらいまで大きくなると、磁気エネルギーを稼ぐために、2次元反強磁性相が基底状態となる。その中間くらいの  $J_{AF}$  に対して、運動エネルギーと磁気エネルギーのバランスの結果、 $t_{2g}$  スピンが1次元的な経路に沿って強磁性的に配列して運動エネルギーをある程度稼ぎ、同時に、隣合う経路同士のスピンは反平行になることで、ある程度の磁気エネルギーも稼ぐという状況が生まれる。図 3(a) に示したように、スピンの向きに依って経路を色分けして書くと、まさしく縞模様になっているので、この状態を「ストライプ反強磁性相」と呼ぶことにする。ここで強調したいのは、そのストライプの形、すなわち、1次元経路の幾何学的構造は何も決まっていないことである。まっすぐな線かもしれないし、ジグザグの線かもしれない。そこで、どのようなストライプの形が安定になるのか、それを考えることにしよう。

まず、実験的にも構造が一意的にわかっている  $x=1/2$  の場合を考えよう。図 3(b) に、いろいろな状態のエネルギーを  $J_{AF}$  の関数としてプロットした結果を示す。2次元強磁性相においては、運動エネルギーの得に対し、サイト当たり  $2J_{AF}$  のエネルギー損失がある。一方、2次元反強磁性相においては、 $e_g$  電子は局在するので運動エネルギーの得はなく、サイト当たり  $2J_{AF}$  の磁気エネルギーの下がりがある。ストライプ反強磁性相に対しては、 $a$ -

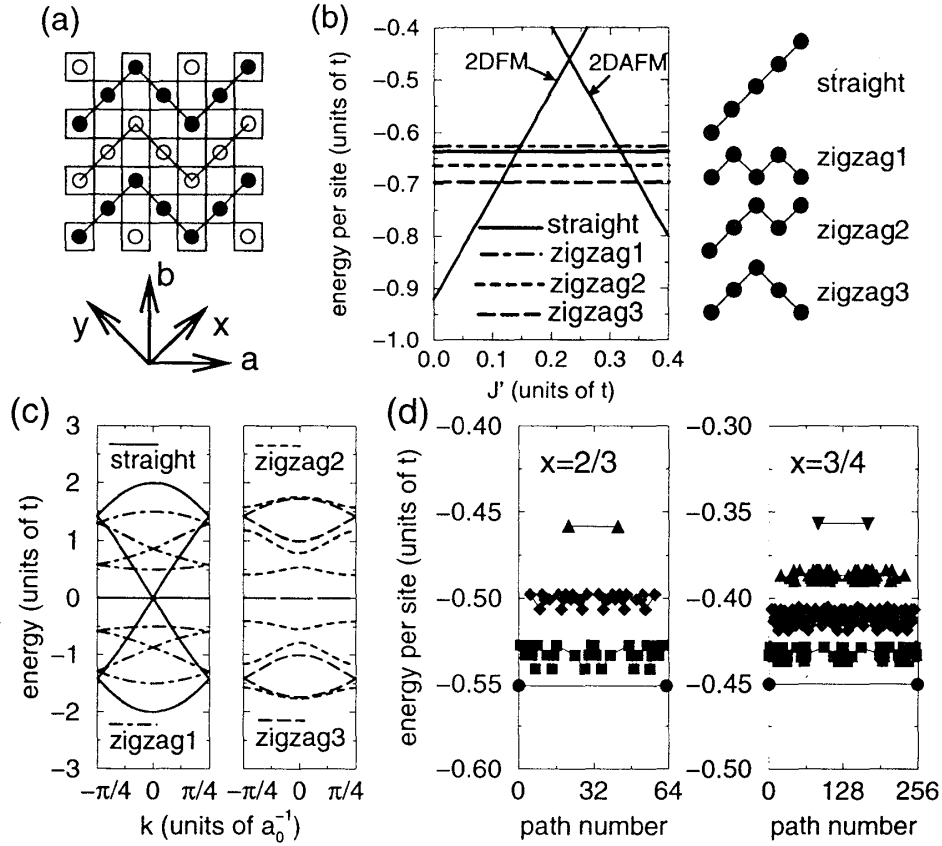


図 3: (a)  $x=1/2$  における CE-タイプ反強磁性相のスピ構造. 黒丸および白丸はそれぞれ、上向きと下向きの  $t_{2g}$  スピンを表す. 線は、 $e_g$  電子のホッピング経路をつないだものである.  $E_{JT}=U'=V=0$  を考えているので電荷軌道整列は生じない. (b) いろいろな磁気構造の  $J_{AF}$  依存性. 図中  $J'$  は  $J_{AF}$  を表す. 水平な線がストライプ反強磁性相を表し、それらの特徴づける経路が右に描いてある. (c) ストライプ反強磁性相におけるバンド構造.  $a_0$  は格子定数である. (d)  $x=2/3$  および  $3/4$  におけるエネルギーの経路依存性. 丸, 四角, ダイヤモンド, 上向き三角, 下向き三角はそれぞれ,  $N_v=0, 2, 4, 6, 8$  の経路を表す.

軸に沿った 1 次元経路の最適な周期  $M$  は  $M=2/n$  ( $n=1-x$  はサイト当たりの  $e_g$  電子数) になることが示されているので [17],  $x=1/2$  の場合,  $M=4$  となる. そこで,  $2^4$  通りの経路全てを考慮し (結局 4 通りに分類される), それぞれのエネルギーを計算した. その結果, zigzag3 という経路で特徴付けられるストライプ反強磁性相が,  $0.1t < J_{AF} < 0.35t$  の領域で安定になることがわかる. 図 3(c) にそれぞれのバンド構造を示したが, 直線経路と zigzag1 に対しては,  $n=1/2$  では金属的, zigzag2 と zigzag3 に対してはバンド絶縁体になる. 特に相互作用やポテンシャルもないのに不思議に思われるかも知れないが, 1 次元ジグザグ経路では, 跳び移り積分が周期的に変化することになり, 式 (3) と (4) からわかるように,  $x$ -方向と  $y$ -方向とでは, 異なる軌道間の跳び移り積分の符号が違う. すなわち, 跳び移り積分における「位相」の違いが, 系をバンド絶縁体にしてしまい, 最大のバンドギャップを持つ

zigzag3 経路においては, そのバンドギャップの大きさは  $t$  になる (図 3(c) を参照) [5, 18]. なおこの節の以下の議論では, 図 3(b) のようなエネルギー図はいちいち示さないが, ストライプ反強磁性相が安定な領域は, 他の電子密度や  $E_{JT}$  の値によらず, 概ね  $J_{AF} \approx 0.1t$  付近に現れる.

さて, この zigzag3 経路で特徴付けられるストライプ反強磁性相は CE-タイプ構造に他ならず, この構造が  $x=1/2$  で安定であることを明確に示している. しかし, 同じ解析を  $x \geq 2/3$  についても実行すると, 残念ながら最適な経路は直線的, すなわち, C-タイプ反強磁性相が安定になってしまい, それは実験では示唆されていない. そこで, 経路の選択をするために, エネルギーではない別の量を考えよう. それが経路の違いを特徴付けるものであるのなら, 何か経路の幾何学的形状を反映したもののはずである. そういう観点で  $x=1/2$  の結果をもう一度眺めてみると, 単位経路に含まれる頂点の数  $N_v$  が経路の幾何学的な相違を特徴付けていることに気付く. そこで,  $x=2/3 (M=6)$  および  $x=3/4 (M=8)$  の場合に, それぞれ,  $2^6$  および  $2^8$  通りの経路のエネルギーを計算してみた. 図 3(d) に示したように, 非常に興味深いことに, エネルギーは  $(M/2+1)$  重のバンドになり, そしてそれぞれのエネルギーバンドは  $N_v (=0, 2, \dots, M)$  でラベル付けされる. これは,  $N_v$  のような幾何学的な量がストライプ反強磁性状態にとって本質的であることを物語っている.

ただし, 先にも述べたように,  $x=2/3$  や  $3/4$  においてエネルギー的に安定なのは  $N_v=0$ , すなわち直線経路をもつ C-タイプ反強磁性状態になる. これは, ドープ量が増えて  $e_g$  電子が減っていくと, バンドギャップが開くことによるエネルギーの得ではなく, バンドの底のエネルギーで構造が決まるようになるからである. 直観的にも, 1 電子がスムーズに運動するには, 経路が折れ曲がっているよりはまっすぐな方が良く, というわけである. いずれにせよ,  $H_0^\infty$  のままでは電荷・軌道整列を議論できないので, 1 次元経路を特徴付ける幾何学的な量が重要である, ということを協調して, JT 歪みを考慮したモデル  $H_{JT}^\infty$  を次に考えることにしよう.

### 3.2 ベリー位相接続と「巻き数」

さて,  $H_{JT}^\infty$  に基づいて電荷・軌道秩序を考えるための準備として, JT 歪み  $q_{2i}$  と  $q_{3i}$  を極座標表示しておこう.

$$q_{2i} = q_i \sin \xi_i, \quad q_{3i} = q_i \cos \xi_i. \quad (12)$$

この位相  $\xi_i$  を用いて,  $e_g$  電子の演算子  $c_{ia}$  と  $c_{ib}$  は, 「位相付き」演算子  $\tilde{c}_{ia}$  と  $\tilde{c}_{ib}$  に変換される.

$$\begin{pmatrix} \tilde{c}_{ia} \\ \tilde{c}_{ib} \end{pmatrix} = \hat{R}(\xi_i) \begin{pmatrix} c_{ia} \\ c_{ib} \end{pmatrix} \quad (13)$$

ここで、ユニタリ行列  $\hat{R}(\xi_i)$  は

$$\hat{R}(\xi_i) = e^{i\xi_i/2} \begin{pmatrix} \cos[\xi_i/2] & \sin[\xi_i/2] \\ -\sin[\xi_i/2] & \cos[\xi_i/2] \end{pmatrix}. \quad (14)$$

で与えられる。なお位相因子が付加されているが、これは基底関数の一価性を保障するためである。また、位相  $\xi_i$  が各サイトでの電子の軌道を決めることに注意する。例えば、 $\xi_i=2\pi/3$  であれば、a-軌道および b-軌道はそれぞれ、 $d_{y^2-z^2}$  および  $d_{3x^2-r^2}$ -軌道を表す。ここで、マンガン酸化物においてしばしば見られる  $d_{3x^2-r^2}$  および  $d_{3y^2-r^2}$  軌道の組み合わせは、決して局所的な軌道の組としては現れないことにも注意しよう。実験結果を再現するために、それらを直交軌道と近似することも可能であるが、以降で見るように、軌道秩序状態というのは任意の2種類の軌道の単純な交替パターンではない、ということに注意する必要がある。

結局、上記の変換によって  $H_{JT}^\infty$  は次のようになる。

$$H_{JT}^\infty = - \sum_{\mathbf{i}\mathbf{a}\gamma\gamma'} S_{\mathbf{i},\mathbf{i}+\mathbf{a}} \tilde{t}_{\gamma\gamma'}^{\mathbf{a}}(\mathbf{i}, \mathbf{i}+\mathbf{a}) \tilde{c}_{\mathbf{i}\gamma}^\dagger \tilde{c}_{\mathbf{i}+\mathbf{a}\gamma'} + J_{\text{AF}} \sum_{\langle \mathbf{i}, \mathbf{j} \rangle} \mathbf{S}_{\mathbf{i}} \cdot \mathbf{S}_{\mathbf{j}} + E_{\text{JT}} \sum_{\mathbf{i}} [2q_{\mathbf{i}}(\tilde{n}_{\mathbf{i}\mathbf{a}} - \tilde{n}_{\mathbf{i}\mathbf{b}}) + q_{\mathbf{i}}^2]. \quad (15)$$

ここで、 $\tilde{n}_{\mathbf{i}\gamma} = \tilde{c}_{\mathbf{i}\gamma}^\dagger \tilde{c}_{\mathbf{i}\gamma}$  である。また、ブリージングモード歪みは無視したが、あとで簡単に触れるように、マンガン酸化物では本質的な問題ではない。また、 $\tilde{t}_{\gamma\gamma'}^{\mathbf{a}}(\mathbf{i}, \mathbf{j})$  は  $\mathbf{i}$ - および  $\mathbf{j}$ - サイト間の跳び移り積分であるが、

$$\tilde{t}_{\gamma\gamma'}^{\mathbf{a}}(\mathbf{i}, \mathbf{j}) = \hat{R}(\xi_{\mathbf{i}})_{\gamma\eta} t_{\eta\eta'}^{\mathbf{a}} \hat{R}^{-1}(\xi_{\mathbf{j}})_{\eta'\gamma'}, \quad (16)$$

である。各サイトにおける位相  $\{\xi_i\}$  が与えられていれば、軌道は一意的に決まることになり、ハミルトニアン (15) において、平均場近似によって局所的な軌道密度を決めることができる。ただし、 $q_i$  は絶対値であるから次のように定義する。

$$q_i = \begin{cases} \langle \tilde{n}_{\mathbf{i}\mathbf{b}} \rangle - \langle \tilde{n}_{\mathbf{i}\mathbf{a}} \rangle & \text{for } \langle \tilde{n}_{\mathbf{i}\mathbf{b}} \rangle \geq \langle \tilde{n}_{\mathbf{i}\mathbf{a}} \rangle \\ 0 & \text{for } \langle \tilde{n}_{\mathbf{i}\mathbf{b}} \rangle < \langle \tilde{n}_{\mathbf{i}\mathbf{a}} \rangle \end{cases} \quad (17)$$

これは、a-軌道に  $e_g$  電子が入ってしまったら JT エネルギーによる得はなくなる、ということの意味し、1つのサイトだけを見るとエネルギー的に損であるが、今は全体としての歪みを考えるので、特に気にする必要はない。

さて問題は、位相  $\{\xi_i\}$  をどのように決めるか、ということになる。位相に全く制限をつけずに各サイトのエネルギーを最適化することも可能であるが、エネルギーによる議論では、BS 対 WC 構造の本質を見失うおそれが多分にある。そこで、各サイトの位相を自由にせず、物理的な議論によってそれらに関連付けることを考えよう。エネルギーで議論しないのならば、波動関数を調べるよりほかはないが、それには「ベリー位相接続」の概念が有用である [3, 19]。そのために、JT 歪みが周期的に並んだ系を考え、あるサイト 1 に  $e_g$  電子を一

つ注入し、別のサイト 2 でその  $e_g$  電子を検出しよう。そのとき、電子の拾う位相の情報は、サイト 1 と 2 の状態間の変換行列  $\hat{U}$  に含まれる。

$$\begin{pmatrix} \hat{c}_{2a}^\dagger |0\rangle \\ \hat{c}_{2b}^\dagger |0\rangle \end{pmatrix} = \hat{U} \begin{pmatrix} \hat{c}_{1a}^\dagger |0\rangle \\ \hat{c}_{1b}^\dagger |0\rangle \end{pmatrix}. \quad (18)$$

一見すると、この変換行列は自明に  $\hat{U} = \hat{R}(\xi_2 - \xi_1)$  となるように思われるかもしれないが、そうではない。断熱近似の下では、「ベリー位相接続」  $A d\tau$  を用いて、

$$\hat{U} = \mathcal{P} \exp \left( \int_1^2 A d\tau \right), \quad A_{ab} \equiv \langle 0 | \hat{c}_{rb} \frac{d}{d\tau} \hat{c}_{ra}^\dagger | 0 \rangle, \quad (19)$$

というのが正しい表式であり、これがベリー位相の定義になる [20]。ここで  $|0\rangle$  は真空状態、 $\tau$  は経路に沿った運動を表す媒介変数 ( $\mathbf{r} = \mathbf{r}(\tau)$ )、 $\mathcal{P}$  は経路に沿った順序付けをした積分 (path-ordered integral) を表す。この  $\hat{U}$  を具体的に計算してみよう。ベリー位相接続の定義と位相付き演算子の表式から、

$$A d\tau \equiv \begin{pmatrix} \langle 0 | \hat{c}_{ra} \frac{d}{d\tau} \hat{c}_{ra}^\dagger | 0 \rangle d\tau & \langle 0 | \hat{c}_{ra} \frac{d}{d\tau} \hat{c}_{rb}^\dagger | 0 \rangle d\tau \\ \langle 0 | \hat{c}_{rb} \frac{d}{d\tau} \hat{c}_{ra}^\dagger | 0 \rangle d\tau & \langle 0 | \hat{c}_{rb} \frac{d}{d\tau} \hat{c}_{rb}^\dagger | 0 \rangle d\tau \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} i \nabla \xi \cdot d\mathbf{r} & -\nabla \xi \cdot d\mathbf{r} \\ \nabla \xi \cdot d\mathbf{r} & i \nabla \xi \cdot d\mathbf{r} \end{pmatrix} \quad (20)$$

となる。これを用いて  $\hat{U}$  を計算すると、

$$\hat{U} = e^{i\xi_{12}/2} \begin{pmatrix} \cos[\xi_{12}/2] & \sin[\xi_{12}/2] \\ -\sin[\xi_{12}/2] & \cos[\xi_{12}/2] \end{pmatrix}. \quad (21)$$

となるが、

$$\xi_{12} = \mathcal{P} \int_1^2 \nabla \xi \cdot d\mathbf{r}, \quad (22)$$

である。これが、電子がサイト 1 からサイト 2 まで運動したときに拾う位相であり、単に始点と終点の位相差ではなく、履歴に依存した量になる。さらに、電子がある経路  $C$  に沿って運動し、1 周したのちにもとのサイトに戻ってくるという状況を考えよう。このとき、

$$w = \oint_C \nabla \xi \cdot d\mathbf{r} / (2\pi), \quad (23)$$

で定義される量は経路の幾何学的形状に依存するトポロジカル不変量となる。これを「巻き数」 (winding number) と呼ぶが、 $w$  は整数であることが証明されている [3]。

そして JT 歪みをハミルトニアン (15) に基づいて考えると、 $N_v$  が、実は巻き数  $w$  と次のような関係にあることが示される。

$$w = N_v / 2. \quad (24)$$

なおこの場合の閉曲線  $C$  というのは、周期境界条件を課したときの単位経路になる。これを証明しておこう。まず、 $w$  は次のような 2 つの寄与に分けられることに注意する。

$$w = w_g + w_t. \quad (25)$$

最初の  $w_g$  は幾何学項と呼ばれるものであり、数学的には、 $w_g=0(1)$  は  $e_g$ -電子波動関数に対する周期的（反周期的）境界条件を与える。物理的にはこれは、JT 歪みが強的に並ぶ ( $w_g=0$ ) か、反強的に並ぶ ( $w_g=1$ ) か、という違いに対応している。  $n=1$  の場合は  $w_g=1$  になるが、ドーピングした場合は、軌道自由度における二重交換機構により  $w_g=0$  ということになる。なお、強的な軌道配列というのは、電子のホッピング方向に沿って軌道が分極するという意味であり、軌道の形そのものは、ジグザグ経路の幾何的形状に依存する。いずれにせよ、今は  $x=1/2$  以上のドーピング領域を考えるので、 $w_g$  はゼロになる。一方、 $w_t$  はトポロジカル項と呼ばれるが、これが  $N_v$  だけで決まることは次のように推測される。ごく一般的に、図 4(a) に挙げた経路に沿って、1つの  $e_g$  電子が運動していると考えよう。軌道は  $e_g$  電子のホッピング方向に分極するので、 $x$ -( $y$ -) 方向に沿った直線部分では、位相は常に  $\xi_i=\theta_x=2\pi/3$  ( $\xi_i=\theta_y=4\pi/3$ ) で与えられる。つまり、電子が直線部分を走っている限り、トポロジカル項  $w_t$  は変化しない。しかし、電子が頂点  $\alpha$  ( $\beta$ ) を通過するとき、位相は  $\theta_x$  から  $\theta_y$  に ( $\theta_y$  から  $\theta_x$  に) 変化するが、これは電子が  $2\pi/3$  ( $4\pi/3$ ) の位相変化を拾い上げることを意味する（なお、位相の変化の方向は一方向に固定しておく。今の場合は、右向きに位相が増えていくと定義する）。そして、周期構造の要請から、2種類の頂点は経路の中で必ず対になって現れるので、 $w_t$ （今の場合は  $w$  そのものであるが）は、

$$w_t = (N_v/2)(2\pi/3 + 4\pi/3)/(2\pi) = N_v/2 \quad (26)$$

と書くことができる。なお、頂点における位相は、 $w$  が変わらないように、その頂点を挟む2つの位相の平均で決める。すなわち、 $\theta_\alpha=\pi$  および  $\theta_\beta=0$  となる。あとで示すように、協力的 JT エネルギーの観点から、頂点には電荷が殆んど存在しないので、そこでの位相は本質的に重要ではない。いずれにせよ、すべてのサイトで位相が一意的に決まったので、各サイトにおける歪みの絶対値を平均場近似などで見積もればよい。

前節の結果と  $w = N_v/2$  からすぐにわかることであるが、JT 歪みを平均場近似で取り扱ってエネルギーを計算すると、図 3(d) と同じ構造の図が得られる。すなわち、ストライプ反強磁性相においては、状態は「巻き数」 $w$  によって分類することができるのである。しかし、 $H_{JT}^\infty$  の範囲では  $x > 1/2$  に対して、 $w = 0$ 、すなわち、C-タイプ反強磁性相が相変わらず最低エネルギー状態のままであり続ける。高い  $w$  をもつジグザグ経路が安定化されるのはどうしてなのだろうか？

### 3.3 協力的ヤーン・テラー効果

これまで議論してきた JT 歪みは、各サイトで  $Q_{\mu i}$  が独立であると見做す「非協力的」な取り扱いによるものであったが、実はそれには a priori な正当性はない。本来、 $Q_{\mu i}$  は隣合う  $\text{MnO}_6$  八面体に共有された酸素イオンの平衡位置からの変位で書き表される量である

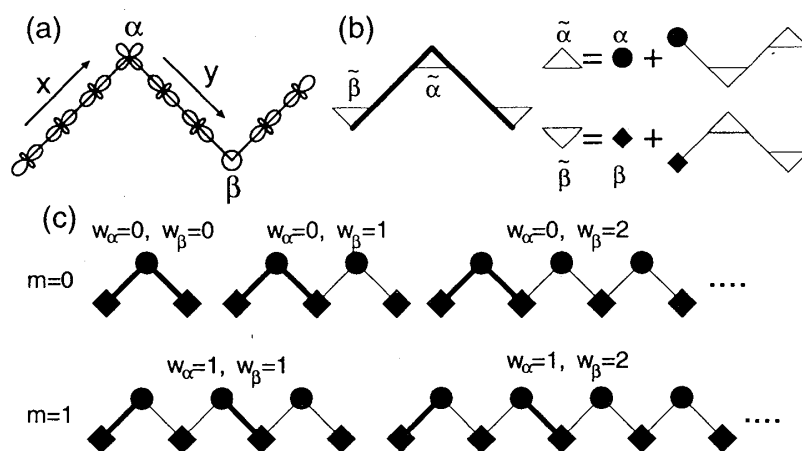


図 4: (a) 1次元経路の典型的な構成要素. (b) 最低エネルギー状態を与える経路の一般的構造と繰り返された頂点の模式図. 太線および細線はそれぞれ,  $e_g$  電子が局在する直線部分および局在しない直線部分を表す. 黒い丸および黒い四角は, 裸の頂点  $\alpha$  と  $\beta$  を示す. 一方, 上向きおよび下向きの三角はそれぞれ, 繰り返された頂点  $\tilde{\alpha}$  と  $\tilde{\beta}$  を表す. (c)  $m=0$  および 1 の母状態から産み出される 1次元経路のグループ. 1列目の経路が母状態である  $w=2m+1$  の WC 構造を表し, それが  $w=2m+2, 2m+3, \dots$  の娘状態の経路を産み出す.

[21]. 酸素イオンの位置をあらわに取り入れた「協力的」な扱いをしても, 基底状態に関する結果は, 非協力的な取り扱いをしたときと変わらないこともあるが, それは調べてみないことにはわからないのである. 実際,  $x > 1/2$  におけるストライプ反強磁性相の 1次元経路の形をエネルギー的に議論するには, 非協力的な取り扱いでは不十分なのである.

JT 歪みを協力的に扱うために, まず隣あう歪み同士の歪みの「すりあわせ」によるエネルギーの損得をハイゼンベルグ型の相互作用で表してみよう.

$$H_{\text{CJT}} = E_{\text{CJT}} \sum_{\langle i,j \rangle} \mathbf{q}_i \cdot \mathbf{q}_j. \quad (27)$$

ここで,  $\mathbf{q}_i = (q_{2i}, q_{3i})$  である.  $E_{\text{CJT}}$  は協力的 JT 効果のエネルギースケールであるが, 概ね  $E_{\text{JT}}$  と同程度であると考えられる. そして  $E_{\text{CJT}}$  の符号は正に取られる. その理由は明白で, ドーピングをしていない状況では全てのサイトが JT 歪みを起こしており, そういう状況では, 例えば, 一つのサイトで  $x$ -方向に伸びれば, 隣のサイトでは  $x$ -方向に縮まなければならないからである. これは, 隣合うサイト間の位相差は必ず  $\pi$  であること, すなわち, 反強的な歪み状態が好まれることを意味する. これは歪みエネルギーだけの議論であるが,  $e_g$  電子の運動エネルギーの観点からも同じ結果になり, この反強的なハイゼンベルグ型の歪み相関はうまく機能している.

さて, ドーピングしていった場合はどうなるのだろうか? 先に述べたように,  $e_g$  電子の運動エネルギーの観点からは軌道は強的に配列した方が良いということがわかる. すなわち,

軌道自由度における二重交換機構であり,  $e_g$  電子の運動エネルギーを稼ぐために背景の局在  $t_{2g}$  スピンが強磁性的に揃うのと同様, JT 歪みも強的に揃うことになる. そういう状態は, 反強的ハイゼンベルグ型の歪み相関エネルギーの観点からは損であるが, ドーピングしたときの電荷整列相, すなわち, 歪みが1サイトおきに生じるという状況においては, 歪みエネルギーの大きさは非常に小さくなると考えられる. 結局,  $e_g$  電子の運動エネルギーから強的な軌道配列が決まることになり, それは, 系全体が一方向に沿って伸びてしまうことを意味する. しかし, そういう巨視的な歪みが, 常に構成要素の微視的な歪みの単なる総和だけで決まるということは本来あり得ないはずである. それが起こってしまうのは, 系全体にわたる長距離の歪み相関が考慮されていないからである. それを常に reasonable な形で考慮するのは難しいが, 現象論的には次のように, 考えている単位胞全体にわたる歪みにペナルティを課すことである程度実現される [3].

$$H_{\text{CJT}} = (K/2)(\delta L_x^2 + \delta L_y^2 + \delta L_z^2), \quad (28)$$

ここで  $K$  は, 巨視的な歪みに対する弾性定数,  $\delta L_a$  は単位胞の  $a$ -軸に沿った歪みの大きさである. (28) 式の  $H_{\text{CJT}}$  は, 歪みが全てのサイトにわたって相関をもっていることを意味しており, 定性的には, (27) 式の和を全てのサイト間について取ったということになっている.

(28) 式の形で協力的 JT 効果をあらわに取り入れよう. そうすると,  $w=0$  の経路 (直線) と  $w=M/2$  の経路 (最短周期のジグザクでのみ構成される) がエネルギー的に損であることがわかる. 前者に対しては, 先にも触れたように, ある特定の方向に巨視的な伸びが生じてしまうため, 後者に対しては, 2次元シートが面内で拡張し  $z$ -方向に一様に縮んでしまうため, いずれも協力的 JT 効果に関連したエネルギースケールでのペナルティがある. 実際, 数値的にいろいろな経路のエネルギーを計算し, (28) 式によるエネルギー損失も含めると,  $w=1, 2, \dots, M/2-1$  からなる, 幅が  $0.01t$  ほどの最低エネルギー状態バンドが形成されることがわかる. ちなみに, この最低エネルギー状態バンドは, 第一励起状態バンドから  $0.1t$  ほど離れている. 結局, 協力的 JT 効果はエネルギーの観点から次の2つのルールとして表現される. (i) 頂点に電子は局在しない. (ii) 1つの電子が  $x$ -方向に沿った直線部分のどこか1つのサイトに局在していると, もう1つの電子は  $y$ -方向に沿った直線部分のどこか1つのサイトを占有する.

### 3.4 巻き数による電荷・軌道縞構造の分類

前節で与えられた2つのルールから, 最低エネルギー経路に対する一般的構造が図 4(b) のように決まる. ここで重要な性質は, 繰り込まれた頂点  $\tilde{\alpha}$  と  $\tilde{\beta}$  であり, 電子が局在していない直線部分が, 頂点の中に繰り込まれている. この  $\tilde{\alpha}$  と  $\tilde{\beta}$  に割り当てられる巻き数はそれぞれ,  $1/3+w_\alpha$  および  $2/3+w_\beta$  となるが, 繰り込まれた頂点に含まれる裸の頂点の数は



それぞれ、 $1+2w_\alpha$  および  $1+2w_\beta$  である。それゆえ、最低エネルギー経路は、一組の非負整数  $w_\alpha$  と  $w_\beta$  によってラベル付けされ、全巻き数は  $w=1+w_\alpha+w_\beta$  となる。このようなトポロジカルな議論は、 $e_g$  電子が直線部分のどのサイトに局在するかについては何も決めることができないが、帯電した直線部分を一つの「準電荷」と見做せば電荷秩序を議論することは可能である。WC 構造では準電荷が等間隔に並ぶので、対応する経路は一つの非負整数  $m$  を使って  $w_\alpha=w_\beta=m$  で特徴付けられる。一方、 $w_\alpha$  を固定して  $w_\beta$  を増やしていくと、任意の非 WC 構造経路を作り出すことができ、その経路は、 $w_\alpha=m$  と  $w_\beta=m+1, m+2, \dots$  で与えられる（図 4(c) を参照）。このようにして、 $w=2m+1$  の WC 構造経路が「母状態」となり、 $w=2m+2, 2m+3, \dots$  でラベル付けされる全ての非 WC 構造経路、すなわち「娘状態」を作り出す。異なる  $m$  に属する状態が偶然同じ  $w$  を持つということはあるが、それらを連続的に転換しようとする、電子が必ず頂点を通過することになり、大きなエネルギーバリアがある。それゆえ、グループ  $m$  に属する  $w$  で特徴付けられる状態は、それが一旦形成されると、たとえそれが真の基底状態でなくても準安定に存在できることになる。

さて、 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  で見られる実際の電荷・軌道整列を考えてみよう。ここで、BS 構造が実験で見られるということが、1次元経路を決めるカギとなる。BS 構造というのは、準電荷が常に隣合って存在するというのが定義であるから、これは  $m=0$  の母状態からしか作り出されない。特に、 $m=0$  の母状態 ( $w=1$ ) および娘状態 ( $w=2$  および  $3$ ) のうち、最短の1次元経路が図 5(a)-(c) に示されている。なお、軌道の形を描くために  $E_{JT}=2t$  として平均場近似を実行したが、本質的な物理は近似や  $E_{JT}$  の値には依存しない。 $x=1/2$  においては、経路は  $w=1$  で特徴付けられる  $m=0$  の母状態であるが、それは実験で見られている電荷・軌道秩序そのものである。そして、 $w=2$  および  $3$  の経路は、 $x=2/3$  および  $3/4$  において実験で見られている BS 構造そのものになっている。なお、短い周期のジグザグ部分は、実際に実験で見られる、殆んど変形していない  $\text{Mn}^{4+}$  サイトにおける小さな歪みの振動パターンをうまく説明する [9]。

ここで、 $V$  の効果をコメントしておこう。 $V$  によって BS 構造はすぐに壊され、WC 構造に転換されるのではないかと思われるかもしれないが、そうではない。 $V$  によって BS  $\rightarrow$  WC 転換を起こすには、電子が頂点に局在しなければならないが、それはルール (i) に反し、エネルギー的に損である。よって、BS 構造が一旦形成されると、たとえ  $V$  が働いても、それはトポロジカルな条件によって安定に存在しうる。それは、 $x=1/2$  における電荷積層構造においても見られる。

$m=0$  のグループにおいて、WC 構造は  $w=1$  の経路にのみ現れる。 $x=2/3$  や  $3/4$  における  $w=1$  の WC 構造の経路は、 $x=1/2$  の経路の直線部分を伸ばしてやればよい。そうして得られたのが図 5(d) と (e) の経路である。準電荷内部の微細な構造は、JT 歪みの自己無矛盾な計算によって得られ、それは WC 構造を示す。同じ結論は、弱い  $V$  によっても容易に得

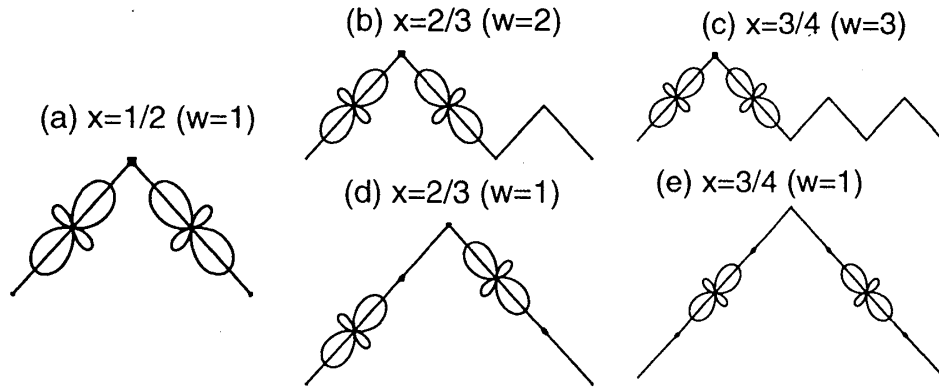


図 5: (a)  $x=1/2$  における  $w=1$  の経路. それぞれのサイトで, 軌道の大きさは  $E_{JT}=2t$  で計算された軌道密度  $\langle \tilde{n}_{ib} \rangle$  に比例している. (b)  $x=2/3$  における  $w=2$  の BS 構造経路. (c)  $x=3/4$  における  $w=3$  の BS 構造経路. (d)  $x=2/3$  における  $w=1$  の WC 構造経路. (e)  $x=3/4$  における  $w=1$  の WC 構造経路.

られる.  $w=1$  において非 WC 構造は原理的に生じ得るが, 直線部分では電荷の移動に対して何らの制約もないので, 非 WC 構造は容易に WC 構造に転換してしまうと考えられる.

以上の議論から, 次のようなことが結論できる. (1) WC 構造は  $w_{WC}=1$  を持つ経路からなる. (2) BS 構造は短周期のジグザグ部分を含み, 経路の頂点は全て, 殆んど歪みのない  $Mn^{4+}$  イオンで占められる. つまり,  $N_v$  は  $Mn^{4+}$  イオンの数そのものになる. 一方, 大きく歪んだ  $Mn^{3+}$  サイトは必ず対になって現れる. つまり,  $Mn^{3+}$  イオンの数は 2 である. それゆえ,  $w_{BS}$  は次のように書ける.

$$w_{BS} = \frac{N_v}{2} = \frac{\text{Number of } Mn^{4+} \text{ ions}}{\text{Number of } Mn^{3+} \text{ ions}} = \frac{x}{1-x}. \quad (29)$$

$w_{BS}$  は整数であるから, 次のドーピングが特別であることが示される.

$$x = w_{BS}/(1 + w_{BS}) = 1/2, 2/3, 3/4, \dots \quad (30)$$

この関係式は, それらのドーピングにおいて, 幾何学的な理由で奇妙な縞構造が出現することを示唆している.

最後に, スピン構造を見ておこう. 図 6(a) に示したような C- および E-タイプに対する Wollan-Koehler の定義に従うと [22],  $x=1/2$  におけるストライプ反強磁性構造は, 図 6(b) に描いたように, C-と E-タイプを 50% ずつ含むことがわかる. それゆえ, この構造は CE-タイプと呼ばれるのである. 一方, 図 6(c) に示したように,  $w=1$  の経路によるストライプ反強磁性構造は,  $x=2/3$  において実験的に示唆されているスピンパターンと一致する. 定義に従えば, これは  $C_{2/3}E_{1/3}$ -タイプということになる. そしてきわめて一般的に, WC 構造のスピンパターンは,  $C_xE_{1-x}$ -タイプと言い表すことができる. 一方,  $w=2$  の BS 構造の経路に

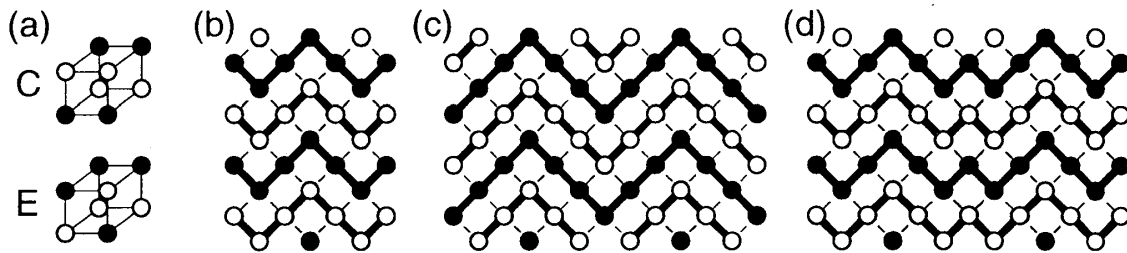


図 6: (a) C- および E-タイプの単位胞. (b)  $x=1/2$  のスピン構造.  $a$ - $b$  面内のみ描いてあるが,  $c$ -軸方向にはスピンは反転する. 黒丸および白丸はそれぞれ, 上向きと下向きの  $t_{2g}$  スピンを表す. 影をつけた部分が E-タイプ, 白い部分が C-タイプ構造のユニットである. C-タイプと E-タイプが互い違いになっていることがわかる. (c)  $x=2/3$  の WC 構造に対するスピン構造. 全体の  $2/3$  が C-タイプになっている. (d)  $x=2/3$  の BS 構造に対するスピン構造. C-タイプは全体の  $1/3$  である.

よるストライプ反強磁性相には細かいジグザグが含まれ, 図 6(d) に示したような  $C_{1/3}E_{2/3}$ -タイプになる. そして一般的に BS 構造のスピン配列は,  $C_{1-x}E_x$ -タイプとすることができる. このように, WC と BS 構造のトポロジーの違いは, 電荷・軌道整列だけでなく, スピン構造にまで影響を及ぼす. そしてその幾何学的構造から,  $C_xE_{1-x}$ -タイプか  $C_{1-x}E_x$ -タイプか, という違いが予想されるが, それらの実験的観測は興味深い.

ここでは, 実際に実験で観測されている BS 構造を理解するために,  $m=0$  の母状態とその娘状態に注目してきたが, もちろん,  $m \neq 0$  の母状態を考えることは可能である. そのとき, さらに高位の階層構造が現れ, (29) 式と類似の関係の存在が期待されるが, それは長周期の 1 次元経路における「悪魔の階段」構造を予感させる.<sup>2</sup> 理論的に実験的にも, 非常に興味深い対象である.

### 3.5 電荷積層構造とトポロジカルエネルギー

前節までは, 電荷・軌道整列の縞構造の本質を掴むために, 2 次元において縞の形の幾何学的な違いに注目した議論をしてきた. しかし実際には, その 2 次元の電荷・軌道整列パターンが  $z$ -軸方向にそのまま積層していくのであるが,  $V$  の観点からは自明なことではない. それを理解するために, 周期境界条件を課した  $4 \times 4 \times 4$  格子において,  $H^\infty$  に基づいてスピン・電荷・軌道状態を調べた [6, 7]. ここでは, エネルギー的な議論が容易な  $x=1/2$  の場合を詳しく調べるが,  $x=2/3$  や  $3/4$  でも本質的に同じ議論ができると期待される. なお, ここでの計算は, 非協力的な JT モデルによるものである.

<sup>2</sup> 液晶における強誘電相と反強誘電相の間の副次相の出現と類似点が見られる. 例えば, 福田敦夫, 大学院物性物理 3 第 5 章 (講談社サイエンティフィック, 1996) .

この節では、JT 歪みとクーロン相互作用の両方を含むモデル  $H^\infty$  に基づいて考えるわけであるが、それらを平均場近似によってまとめて取り扱う。詳細は文献 [6] を参照して頂くことにして、最終的に次のような平均場近似のハミルトニアンが得られる。

$$\begin{aligned}
H_{\text{MF}}^\infty = & - \sum_{\mathbf{i}\mathbf{a}\gamma\gamma'} S_{\mathbf{i},\mathbf{i}+\mathbf{a}} t_{\gamma\gamma'}^{\mathbf{a}} c_{\mathbf{i}\gamma}^\dagger c_{\mathbf{i}+\mathbf{a}\gamma'} + J_{\text{AF}} \sum_{\langle\mathbf{i},\mathbf{j}\rangle} \mathbf{S}_{\mathbf{i}} \cdot \mathbf{S}_{\mathbf{j}} \\
& + \tilde{E}_{\text{JT}} \sum_{\mathbf{i}} [-2(\langle\tau_{x\mathbf{i}}\rangle\tau_{x\mathbf{i}} + \langle\tau_{z\mathbf{i}}\rangle\tau_{z\mathbf{i}}) + \langle\tau_{x\mathbf{i}}\rangle^2 + \langle\tau_{z\mathbf{i}}\rangle^2] \\
& + \sum_{\mathbf{i}} [(\tilde{U}'/2)\langle n_{\mathbf{i}}\rangle + V \sum_{\mathbf{a}} \langle n_{\mathbf{i}+\mathbf{a}}\rangle](n_{\mathbf{i}} - \langle n_{\mathbf{i}}\rangle/2). \tag{31}
\end{aligned}$$

ここで、有効 JT エネルギーと有効クーロン相互作用はそれぞれ、

$$\tilde{E}_{\text{JT}} = E_{\text{JT}} + U'/4, \quad \tilde{U}' = U' - 4E_{\text{br}} \tag{32}$$

と書ける。最初の関係式は、JT エネルギーが  $U'$  によって実効的に増強されることを意味する。すなわち、オンサイトクーロン相互作用は少なくとも平均場近似の段階では、 $J_{\text{H}} \gg t \geq E_{\text{JT}}$  という条件下における JT 歪みの効果と同じ働きをすることを示している。一方、 $\tilde{U}'$  に対する式は、軌道間クーロン斥力がブリージングモード歪みによって媒介される電子間引力によって実効的に弱められることを意味する。 $\sum_{\mathbf{i}} (\tilde{U}'/2)\langle n_{\mathbf{i}}\rangle n_{\mathbf{i}}$  という項は自明ではないが、 $\tilde{U}'$  が正であれば、電子の二重占有を避けるように働く。すなわち、 $U'$  によって JT 効果が増強され、それによってエネルギーの利得を得るという状況はこの項によって阻害されるものではない。もし  $\beta$  が極端に小さくて  $E_{\text{br}}$  が非常に大きくなり、 $\tilde{U}'$  が負になると、電子間にオンサイトの有効引力が働き、電荷密度波状態かあるいは  $s$ -波超伝導状態が基底状態になる。それはそれで興味深いのであるが、現実のマンガン酸化物では  $\beta \approx 2$  程度と考えられ、そのような状況になっていない。実際、 $\beta > 1$  であれば、最初からブリージングモード歪みをあらわに考慮して最適化を実行しても、結局ブリージングモード歪みは発生しないという結果が得られている。そこでこの章では、簡単のため  $\beta$  を無限大に取ってブリージングモード歪みを最初から抑えてしまうことにする。

図 7(a) は、いくつかの磁気秩序状態に対して、平均場近似で求めたエネルギーを  $J_{\text{AF}}$  に対してプロットしたものである。そもそも  $V=0$  で CE タイプ反強磁性・電荷積層型の  $d_{3x^2-r^2}/d_{3y^2-r^2}$  軌道秩序が現れないと  $V$  の効果を議論しようがないので、まず  $V=0$  を考える。計算は  $\lambda = 1.6$  という強結合の値を用いて JT モデルで行なったが、 $U'$  の効果が実効的に含まれていると考えてもよい。平均場近似において、 $U'$  の効果は  $(\tilde{U}'/2) \sum_{\mathbf{i}} \langle n_{\mathbf{i}}\rangle n_{\mathbf{i}}$  という項を通して現れるが、これは二重占有を嫌うことから、定性的な結果は変わらないと考えられる。それゆえ以下の結果は、JT 歪みだけを含むモデル、あるいは JT 歪みとオンサイトクーロン相互作用の混合モデルの結果と考えられる。

さて、いくつかの線は固定された  $t_{2g}$  スピン配置に対する平均場近似の結果であり、黒丸は局所的な JT 歪みと各サイトにおける  $t_{2g}$  スピンの角度を最適化することによって得られ

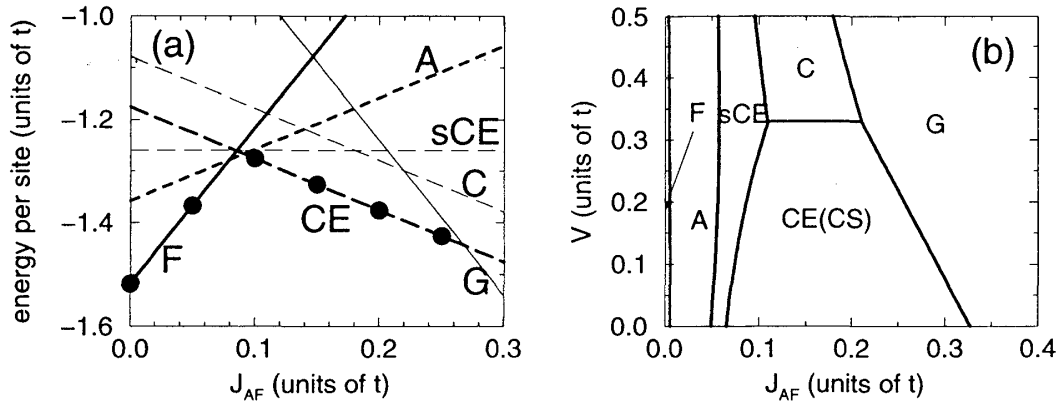


図 7: (a)  $4 \times 4 \times 4$  格子におけるエネルギーの  $J_{AF}$  依存性.  $\lambda=1.6$  および  $U'=V=0$  にとった. 線が平均場近似の結果で, 黒丸は最適化法による結果である. 太い実線, 太い破線, 細い破線, 太い鎖線, 細い鎖線, 細い破線, 細い実線はそれぞれ, 強磁性, A-タイプ反強磁性, シフト CE-タイプ反強磁性, CE-タイプ反強磁性, C-タイプ反強磁性, G-タイプ反強磁性を表す. (b)  $(J_{AF}, V)$  平面における相図.  $t=0.5\text{eV}$ ,  $E_{JT}=0.25\text{eV}$ ,  $U'=5\text{eV}$  に選んだ. 電荷積層 (CS) 構造は, CE-タイプ反強磁性相にのみ見られる.

た状態のエネルギーである. 両者の一致が良いことから, 平均場近似がうまく機能していることがわかる.  $J_{AF} < 0.1t$  に対しては, 運動エネルギーを稼ぐように金属的な 3 次元強磁性相が現れる.  $J_{AF} \approx 0.1t$  のごく狭い領域に A-タイプの反強磁性相が出現するが, これは一様な  $d_{x^2-y^2}$  軌道秩序を有する金属的状态である. そして,  $0.1t < J_{AF} < 0.25t$  の広い領域で, CE-タイプの反強磁性相が現れる. 重要なことは, この CE-反強磁性相において, 実際に電荷が積層していることである. それは電荷相関関数をみればはっきりとわかるが,  $(\pi, \pi, 0)$  にピークが現れる. 非現実的に大きな  $J_{AF}$  では, 磁気エネルギーを得るように, G-タイプの完全反強磁性相が現れる.

CE-反強磁性相における電荷積層構造のカギは, 前節でも強調したジグザグ経路にある. それを見るために, 直線的な経路を持つ C-型反強磁性相と比べてみよう. これは, NaCl-型の電荷整列を示し, CE-反強磁性相と同じ磁気エネルギーを持つが, 基底状態ではない. 図 7(a) でもわかるように, C-型の直線経路 ( $w=0$ ) と CE-型の zigzag3 経路 ( $w=1$ ) の間には,  $0.1t$  のオーダーのエネルギー差がある. このエネルギー差は, 経路のトポロジーの違いによってもたらされるのであるが, これが電荷積層構造の安定化エネルギーを与えている.

C-型反強磁性相以外にも, NaCl-型の電荷整列を示す「シフト CE-タイプ」(sCE) 構造が, 電荷積層型 CE-タイプ反強磁性と競合する. この sCE-タイプ構造も, 図 1(a) を  $z$ -方向に積み上げて作られるのであるが, その際,  $x$ -あるいは  $y$ -方向に格子定数分だけシフトさせるのである. このシフトによって, 強磁性および反強磁性のボンドの数が等しくなり, 磁気

エネルギーがキャンセルしてしまう。実際、sCE-タイプ構造のエネルギーは  $J_{AF}$  に依存していない。そういう意味で、CE-タイプ反強磁性相の sCE-タイプ相に対する安定性は、磁気エネルギーの違いということになる。

次に、電荷・軌道秩序状態に対する  $V$  の影響を調べよう。そのために、 $H_{MF}^{\infty}$  に基づいてできるだけ現実的なパラメーター  $t=0.5\text{eV}$ ,  $E_{JT}=0.25\text{eV}$ ,  $U'=5\text{eV}$  を使って計算をする。 $(J_{AF}, V)$  平面における相図は図 7(b) のようになる。この図から明らかなように、電荷積層構造は CE-タイプ反強磁性相でのみ生じるが、先の JT モデルでもそうだったように、この相は比較的広くかつ現実的な  $J_{AF}$  で現れる。なお、電荷相関のフーリエ変換において、CE-タイプ反強磁性相ではピークが  $(\pi, \pi, 0)$  に、sCE-構造や C-タイプ反強磁性相ではピークが  $(\pi, \pi, \pi)$  に生じる。この相図においてもっとも重要なことは、 $V$  を加えても、電荷積層構造が直ちに壊されないということである。sCE-構造と CE-タイプ反強磁性相の境界線は、定性的には磁気エネルギーの得と電荷反発の損のバランスとして理解できる。一方、C-と CE-タイプ反強磁性相の境界線は  $J_{AF}$  に依らないが、これは両者が同じ磁気エネルギーを持つからである。この場合は、上でも述べたように、1次元経路のトポロジーの違いによる安定化エネルギーが、電荷反発によるエネルギー損失を補い、電荷積層構造を保つ。

実際の物質における  $V$  の値は、おおよそ次のように類推できる。隣合うマンガンサイト間に働くクーロン斥力が生のまま効くと  $3.6\text{eV}$  と大きくなるが、マンガン酸化物の誘電率  $\epsilon$  は非常に大きく、 $\epsilon=20 \sim 45$  程度である。それによって  $V$  は、 $0.08 \sim 0.18\text{eV}$  にまで小さくなり、 $V/t$  は  $0.1$  から  $0.2$  程度と見積もられ、今の結果と比べると、電荷積層構造を壊すほどではない。

さて、 $x=2/3$  のときには電荷構造はどのようなになるだろうか？エネルギーの直接比較による安定性の定量的な議論は難しいのであるが、2次元面内でのジグザグ経路の形を決めたのと同様の議論で、 $c$ -軸方向の積層パターンも決めることができる。WC 構造の場合、面内の強磁性経路は  $w=1$  のジグザグであるが、このとき、直線部分が2格子点を含むため、電荷はそのどちらにでも入ることができる。 $V$  の影響を考えると、 $c$ -軸方向には、図 8(a) に示したように、電荷の位置が1格子だけずれながら積み重なった方が良いことがわかる。一方、BS 構造の場合であるが、このときは、図 8(b) に描いたように電荷の入る位置は一意的に決まる。あるいは、協力的 JT 効果によって、電荷は短い直線部分に閉じ込められてしまう、という言い方もできる。そのため、たとえ  $V$  によるエネルギーの損があっても、電荷をその直線部に閉じ込めたまま、 $c$ -軸方向にスタックするのである（スピンの方向のみ反転する）。つまり、 $x=1/2$  のときと同様に、 $w=1$  と  $w=2$  のエネルギー差からくる「トポロジカルエネルギー」が、電荷積層構造を支える、ということができる。つまり、我々のトポロジカルな議論から言えることは、 $x=2/3$  において電荷相関を調べたときに  $c$ -軸方向に電荷が積層していれば、それは BS 構造を意味する、ということである。スピン構造の違いと

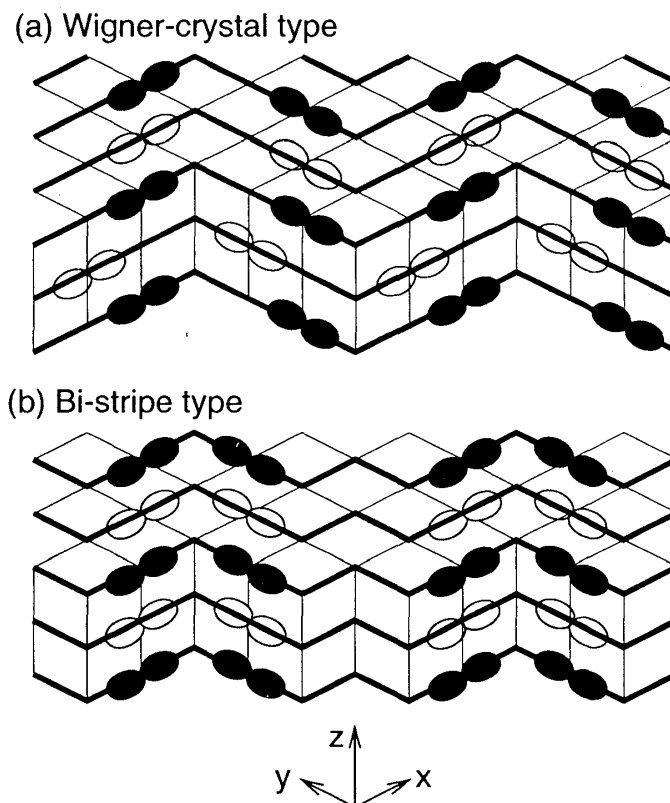


図 8:  $x=2/3$  において予想される 2 通りの電荷・軌道構造. (a) が WC 構造の場合, (b) が BS 構造の場合である.

共に,  $x=2/3$  における電荷積層構造の検出が, WC と BS 構造の対立問題を解く重要な実験となるだろう.

最後に, クーロン相互作用のみによる CE-タイプ構造の安定性を議論しよう.  $U'=E_{JT}=0$  の場合でも, バンド絶縁体の描像で CE-タイプ反強磁性スピン構造が説明できることは前に示した. そこに  $U'$  をゆっくり導入していても, この zigzag 経路で特徴付けられる構造が基底状態であり続ける. そしてこのとき, ジグザグ経路の直線部分の電荷密度は, 頂点サイトにおける電荷密度より大きくなり,  $V$  がなくても電荷整列は説明できるのである. ただし特定の軌道は選ばれないので,  $d_{3x^2-r^2}/d_{3y^2-r^2}$  タイプの軌道整列は説明できないが, 軌道相関をみればそういう軌道整列の傾向があることは理解できるだろう. そして, ジグザグ経路と直線経路のエネルギー差は, やはり  $0.1t$  のオーダーになり, このトポロジカルなエネルギー差が電荷積層構造を安定化させるので, クーロン相互作用のみのモデルでもこの構造は理解できる.

## 4 まとめ

マンガン酸化物のスピン・電荷・軌道秩序状態を, 「JT 歪みと結合する二重交換模型」に基づいて考えてきた. とりわけ,  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  の  $x=2/3$  や  $3/4$  における BS 構造のよう

に、電荷が等間隔で分布しないような奇妙な電荷・軌道整列の出現に関連して、ベリー位相接続に基づく巻き数の概念を提出し、トポロジーの重要性を明らかにした。このトポロジーの違いというのは、空想上の産物ではなく、それがもたらすエネルギー差が、 $c$ -軸方向の電荷積層構造の安定性や、BS や WC 構造におけるスピン構造の違いを説明するのである。

CMR 効果についていえば、この記事では述べなかったが、 $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  の  $x=0.3\sim 0.5$  の広いドーピング領域において見られる磁場誘起絶縁体・金属転移に関連して、電荷整列絶縁体相の性質をいくつかのドーピングで調べている [8]。その結果、反強磁性絶縁相のスピン・電荷・軌道構造が  $x$  と共に変化することによって、強磁性金属相との間の小さいエネルギー差が比較的広いドーピング領域で保たれうる可能性を示したが、その電荷整列絶縁相の区別には、図 1(a) の 2 次元の CE-type 構造がどのように積層するかというトポロジーの違いが、やはり重要になることが示唆されている。

確かに CMR 効果に関して、二重交換相互作用を包含するような新しい概念が確立されたとは言いがたい。しかし、おぼろげながらもその本質、すなわち、トポロジーの重要性が見えてきたように思われる。そして、トポロジカル量が本質的な役割を果たすというのならば、JT 歪みに起因するベリー位相だけでなく、 $t_{2g}$  スピン構造によるベリー位相や実磁場によるパイエルス位相との絡み合いが本質的に新しい効果をもたらすことを期待している。

## 謝辞

この記事は、平成 10 年 12 月 1 日から平成 11 年 11 月 30 日までの間、文部省在外研究員としてフロリダ州立大学国立高磁場研究所に滞在中になされた研究成果の一部をまとめたものである。その間、共同研究者であった Elbio Dagotto 氏、高田康民氏、小泉裕康氏、柚木清司氏、Matthias Mayr 氏、Andre Luiz Malvezzi 氏らに感謝したい。また、Adriana Moreo 氏、George Martins 氏、Daniel Agterberg 氏、Patrik Henelius 氏、Jose Xavier 氏らとの日々の議論には多くの刺激を受けた。そして、森茂生氏、守友浩氏、吉沢英樹氏らにはマンガン酸化物に関する実験についていろいろご教示頂いたことを感謝する。

## 参考文献

- [1] C. Zener, Phys. Rev. **82**, 403 (1951); P. W. Anderson and H. Hasegawa, Phys. Rev. **100**, 675 (1955); P. G. de Gennes, Phys. Rev. **118**, 141 (1960); N. Furukawa, J. Phys. Soc. Jpn, **xx**, xxx, (1996).
- [2] 固体物理 1997 年 4 月号「巨大磁気伝導の新展開」; *Colossal Magnetoresistance, Charge Ordering and Related Properties of Manganese Oxides*, edited by C. N. R. Rao and



- B. Raveau, (World Scientific, Singapore, 1998); *Colossal Magnetoresistance Oxides*, edited by Y. Tokura, (Gordon & Breach, New York, 2000).
- [3] T. Hotta, H. Koizumi, and Y. Takada, *Int. J. Mod. Phys. B* **12**, 3437 (1998).
- [4] T. Hotta, S. Yunoki, M. Mayr, and E. Dagotto, *Phys. Rev.* **B60**, R15009 (1999); T. Hotta, S. Yunoki, and E. Dagotto, cond-mat/9907430.
- [5] T. Hotta, Y. Takada, H. Koizumi, and E. Dagotto, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 2477 (2000).
- [6] T. Hotta, A. L. Malvezzi, and E. Dagotto, submitted to *Phys. Rev. B* (cond-mat/0003056).
- [7] S. Yunoki, T. Hotta, and E. Dagotto, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 3714 (2000).
- [8] T. Hotta and E. Dagotto, *Phys. Rev.* **B61**, R11879 (2000).
- [9] S. Mori, C. H. Chen, and S.-W. Cheong, *Nature* **392**, 473 (1998); 森茂生, 固体物理 **34**, 249 (1999).
- [10] P. G. Radaelli *et al.*, *Phys. Rev.* **B59**, 14440 (1999); M. T. Fernández-Díaz *et al.*, *Phys. Rev.* **B59**, 1277 (1999).
- [11] Y. Takada, T. Hotta, and H. Koizumi, *Int. J. Mod. Phys. B* **13**, 3778 (1999).
- [12] 上村洸, 菅野暁, 田辺行人, 「配位子場理論とその応用」(裳華房, 1972) .
- [13] J. C. Slater and G. F. Koster, *Phys. Rev.* **94**, 1498 (1954).
- [14] A. E. Bacquet *et al.*, *Phys. Rev.* **B46**, 3771 (1992); A. Chainani *et al.*, *Phys. Rev.* **B47**, 15397 (1993); T. Arima *et al.*, *Phys. Rev.* **B48**, 17006 (1993); T. Saitoh *et al.*, *Phys. Rev.* **B51**, 13942 (1995).
- [15] G. Perring *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 3197 (1997).
- [16] M. N. Iliev *et al.*, *Phys. Rev.* **B57**, 2872 (1998).
- [17] H. Koizumi, T. Hotta, and Y. Takada, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 4518 (1998).
- [18] I. V. Solovyev and K. Terakura, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 2825 (1999); J. van den Brink, G. Khaliulin, and D. Khomskii, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 5118 (1999).
- [19] H. Koizumi, T. Hotta, and Y. Takada, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 3803 (1998).

- [20] F. Wilczek and A. Zee, Phys. Rev. Lett. **52**, 2111 (1984).
- [21] J. Kanamori, J. Appl. Phys. **31**, S14 (1960).
- [22] E. O. Wollan and W. C. Koehler, Phys. Rev. **100**, 545 (1955).